

N° d'enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 5119

ARTICLE PRINCIPAL

RECOUVRANT EN PARTIE LA

THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PAR

Marcel TOUBOUL

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la Thèse : SUR LES BORATES DE THALLIUM I.

Soutenue le 21 décembre 1970 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN *Président.*

SOUCHAY	}	<i>Examineurs.</i>
ROLLET		
LEFEBVRE		
BOUAZIZ		

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1971



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° d'enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 5119

ARTICLE PRINCIPAL

RECOUVRANT EN PARTIE LA

THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PAR

Marcel TOUBOUL

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

Sujet de la Thèse : SUR LES BORATES DE THALLIUM I.

Soutenue le 21 décembre 1970 devant la Commission d'examen.

MM. CHRÉTIEN *Président.*

SOUCHAY	} <i>Examineurs.</i>
ROLLET	
LEFEBVRE	
BOUAZIZ	

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1971



Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale des Sels de la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de M. le Professeur ROLLET. Je suis heureux de pouvoir, ici, lui témoigner ma reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son Service et les conseils qu'il m'a prodigués.

Mes remerciements vont aussi à M. BOUAZIZ, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Rouen qui m'a fait bénéficier de son expérience et dont les avis m'ont été précieux au cours de ces recherches.

M. le Professeur CHRÉTIEN m'a fait l'honneur de présider ce jury auquel a bien voulu se joindre M. le Professeur SOUCHAY. Je leur exprime ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie également M. le Professeur LEFEBVRE qui a accepté de me proposer un sujet de deuxième thèse.

Enfin, je ne saurais oublier mes camarades et tout le personnel du Laboratoire. J'ai trouvé auprès d'eux une agréable ambiance d'amitié et fréquemment aide et conseil.

Sur les borates de thallium I (*)

par

Marcel TOUBOUL

Laboratoire de Chimie Minérale des Sels (Professeur A. P. Rollet),
11, quai Saint-Bernard, Paris (5^e).

INTRODUCTION

Aucun borate naturel de thallium I n'est signalé jusqu'à présent. Vers 1913, Buchtala [1] prépare une série de composés hydratés (voir tableau I) par action de l'acide borique sur le carbonate de thallium I en solution aqueuse ou par voie ignée; dans ce dernier cas, le produit est repris par l'eau. Les résultats présentés par cet auteur reposent sur la reproductibilité des préparations quand varient les proportions des produits de départ. Scharizer [2] attribue à l'hexaborate ($6 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$) de Buchtala, une symétrie monoclinique ($a : b : c = 1,5827 : 1 : 1,9546$ et $\alpha = 94^\circ 25'$).

Rosenheim et Leyser [3] entreprennent en 1921 une étude générale des pentaborates de métaux monovalents; ils retrouvent une formule déjà proposée [1] : $5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$. Cette espèce chimique se prépare en milieu aqueux par double décomposition entre nitrate de thallium I et pentaborate de sodium.

Vers 1938, Ferrari et Ciccioli [5], reprenant le travail de Buchtala [1], en confirment les résultats dans leur ensemble. Les seules divergences portent sur le degré d'hydratation du pentaborate et de l'hexaborate et sur la préparation du monoborate (action du nitrate de thallium I sur le monoborate de sodium). L'utilisation de l'écriture dualistique incite ces deux auteurs [5]

(*) Article principal d'une thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris le 21 décembre 1970 en vue de l'obtention du grade de Docteur ès Sciences Physiques, et enregistrée au C. N. R. S. sous le numéro A.O. 5119.

à présenter une formule générale des borates hydratés de thallium I : $\alpha(\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot \text{Tl}_2\text{O}$ avec $\alpha = 1, 2, 3, 4$ et 5 .

Le cas des borates anhydres est abordé par Canneri et Morelli [4] qui apportent, en 1922, une étude partielle du binaire $\text{Tl}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ limitée aux zones riches en oxyde métallique. En effet, les retards importants à la cristallisation que montrent les mélanges de composition supérieure à 50 % en moles de B_2O_3 , rendent alors impossibles les mesures d'analyse thermique conduites au refroidissement. Le diagramme obtenu montre 3 composés à fusion congruente : $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Tl}_2\text{O}$ (fusion 370°C), $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Tl}_2\text{O}$ (fusion 434°C) et $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O}$ (fusion 474°C). Il faut mentionner la préparation des mélanges mis en œuvre dans ce travail : action de l'anhydride B_2O_3 sur le carbonate Tl_2CO_3 ; or la dissociation du carbonate de thallium I risque d'être incomplète et de plus la présence de l'air provoque une oxydation notable du thallium I.

Les verres de borates de thallium I sont l'objet de plusieurs publications. Markin [6] étudie la conductibilité électrique; Krogh-Moe et Jurine [7] entreprennent l'étude radiocristallographique de verres riches en B_2O_3 et mentionnent l'existence de cations Tl^+ groupés par paires. Baugher et Bray [8] utilisent la R. M. N. (B_{11}) pour préciser la coordinence de l'atome de bore dans les verres compris entre 55 et 95 % en moles de B_2O_3 . Tout récemment, Nachtrieb et Momii [9], utilisant la même technique, étudient la nature des liaisons $\text{Tl}-\text{O}$ dans les borates vitreux allant de 73 à 92,8 % en moles de B_2O_3 .

TABLEAU I

Borates hydratés	Références	Borates anhydres	Références
$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	[1] [5]	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Tl}_2\text{O}$	[4]
$2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	[1] [5]	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Tl}_2\text{O}$	[4]
$3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	[1] [5]	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O}$	[4]
$4 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	[1] [5]		
$5 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O} \left\{ \begin{array}{l} 8 \text{H}_2\text{O} \\ 5 \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	[1] [3] [5]		
$6 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O} \left\{ \begin{array}{l} 5 \text{H}_2\text{O} \\ 6 \text{H}_2\text{O} \\ 7 \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	[1] [2] [5]		
	[1]		

Une étude structurale des borates de thallium I cristallisés fait entièrement défaut. Or il n'est pas possible d'attribuer une structure par simple comparaison avec les borates alcalins analogues dont le motif anionique est connu, car celui-ci peut être différent pour un même type de borate. Aussi paraît-il plus raisonnable, et surtout plus commode, de baser la dénomination des

borates sur l'écriture dualistique qui a le mérite de préciser clairement le rapport B_2O_3/Tl_2O . Ainsi le tétraborate aura pour formule $4 B_2O_3 \cdot Tl_2O$ et non $2 B_2O_3 \cdot Tl_2O$ qui est un diborate.

I. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

A. Préparation et analyse des produits.

L'étude des mélanges mis en œuvre s'étendant sur un large domaine de composition allant de l'anhydride (ou de l'acide) borique à l'oxyde (ou l'hydroxyde) de thallium I, il a été nécessaire de mettre au point diverses préparations pour obtenir des produits de base ayant des compositions bien définies.

1) PRÉPARATION DE L'HYDROXYDE ET DE L'OXYDE DE THALLIUM I

Parmi les procédés indiqués dans différentes publications [10 à 17], c'est la méthode proposée par Lamy [18], reposant sur la double décomposition en milieu aqueux entre sulfate de thallium I et baryte, qui a été retenue. Elle met à profit l'insolubilité de $BaSO_4$ dans l'eau; de plus, les produits de départ peuvent être de grande pureté.

Le seul impératif dans ce mode opératoire est d'effectuer toutes les manipulations à l'abri de l'oxygène et du dioxyde de carbone. Après réaction entre une solution de sulfate de thallium I et de baryte hydratée, le sulfate de baryum est éliminé par filtration en boîte à gants; le filtrat est introduit dans une cuve en acier inoxydable à fond plat. Cet appareil d'une épaisseur moyenne de 5 mm, présente un rebord large et plat analogue à celui des dessiccateurs. Entre la cuve et un couvercle en verre pyrex, un joint moulé en téflon est interposé permettant une fermeture efficace à l'aide de pinces mordant les rebords. La cuve, contenant la solution aqueuse de $TlOH$, est placée sur une plaque chauffante et une circulation d'azote est maintenue pendant la concentration à sec. Chaque opération permet de préparer environ 30 g d'un produit solide, humide, de couleur jaune clair, titrant près de 85 % en poids de $TlOH$. Les cristaux sont manipulés et conservés en boîte à gants.

Pour obtenir l'oxyde de thallium I, Tl_2O , les cristaux de $TlOH$ sont déshydratés dans l'appareil décrit précédemment. Une température inférieure à $80^\circ C$ est suffisante, sous courant d'azote, pour conduire à l'oxyde. La conservation de l'oxyde et de l'hydroxyde de thallium I nécessite de grandes précautions, la présence de traces d'oxygène conduisant à la formation de l'oxyde Tl_2O_3 noir.

2) PRÉPARATION DES BORATES A CARACTÈRE FORTEMENT BASIQUE

Deux monoborates (mono et tribasique) hydratés se sont manifestés dans l'isotherme $30^\circ C$ du système ternaire $H_2O-Tl_2O-B_2O_3$ [19]. Tout comme l'hydroxyde, ces espèces s'oxydent facilement au contact de l'oxygène de l'air. La préparation de ces deux borates a donc été réalisée dans le dispositif décrit plus haut; à une solution aqueuse de $TlOH$ est ajoutée la quantité théorique d'acide borique cristallisé. Une agitation magnétique

est maintenue pendant l'évaporation de la solution sous atmosphère d'azote ; elle conduit à des solides hydratés, colorés en rouge sang pour le monoborate tribasique et en jaune pour le monoborate.

3) PRÉPARATION DES POLYBORATES

Ils sont obtenus par action, en solution aqueuse, de l'acide borique sur le carbonate de thallium I. Après agitation et maintien à l'ébullition, les polyborates précipitent par concentration de la solution. Les di- et pentaborates de thallium I hydratés ont pu être ainsi préparés.

Par voie ignée, l'action de l'anhydride borique sur le carbonate de thallium I peut conduire à des produits vitreux anhydres (correspondant à des polyborates). Il est cependant préférable de procéder à la déshydratation d'espèces hydratées définies obtenues par voie aqueuse.

4) MÉTHODES DE DOSAGE

La détermination de la composition chimique des borates de thallium I a été effectuée par dosage acidimétrique (solution HCl 0,1 N), en présence d'hélianthine, qui permet d'évaluer la teneur en ions Tl^+ ; l'acide borique est ensuite dosé sur la même prise d'essai, après addition de glycérol, en présence de phénolphthaléine (solution NaOH 0,1 N). La teneur en eau est calculée par différence. Pour donner des résultats valables, ce dosage volumétrique doit s'accompagner de certaines précautions : étalonnage des solutions titrées d'acide et d'alcali à l'aide de borax très pur, titrages réalisés dans des conditions semblables, en présence d'un excès constant de glycérol préalablement neutralisé.

Un dosage gravimétrique [20] a été quelquefois effectué pour contrôler les résultats volumétriques concernant le thallium. Il met en œuvre la thionalide (acétamide-2-mercapto N-2 naphthyle) de formule $C_{10}H_7NH COCH_2-SH$. En présence du cation thallium I, ce réactif donne un précipité jaune. Celui-ci est recueilli sur un creuset filtrant ; après séchage à l'étuve ($110^\circ C$), il permet une évaluation par pesée de la teneur en Tl^+ .

Des tests sur la pureté des espèces préparées ont pu être faits pour vérifier l'absence d'ions carbonate ou thallium III. Dans le premier examen, les cristaux sont attaqués sous vide par une solution aqueuse d'acide sulfurique à 50 % dans un dispositif mis au point au laboratoire [21] ; les produits gazeux issus de cette réaction peuvent être recueillis et analysés. Dans le second cas, la formation d'oxyde de thallium III est facilement décelable par la nette coloration de ce produit ; de plus sa très faible solubilité dans l'eau peut en permettre une évaluation quantitative.

B. Analyse thermique.

Sous la forme directe ou différentielle, elle consiste en l'étude des mélanges à composition globale constante, en fonction de la température. Cette méthode présente l'avantage de mettre en évidence les phénomènes invariants qui sont les éléments les plus caractéristiques des diagrammes d'équilibres. L'étude calorimétrique (Tammann) de ces invariants, en fonction de la composition des mélanges, apporte des renseignements précieux notamment sur l'identité des phases solides intermédiaires. La formation de verres dans un vaste domaine du système binaire $Tl_2O-B_2O_3$ impose la recherche d'une cristallisation complète, à l'aide d'un traitement préalable. L'analyse thermique est donc réalisée à

l'échauffement [22] [23]. Il en est de même pour l'étude des systèmes eau-sel [24] [25] qui repose sur une fabrication préalable des échantillons solides.

L'analyse thermique conduite au refroidissement donne de bons résultats pour le tracé des branches de liquidus, à la condition de ne pas rencontrer de surfusion appréciable. Cette réserve limite considérablement l'emploi du refroidissement.

Suivant la composition des mélanges, différents dispositifs ont été mis en œuvre :

1) ÉTUDE DES RÉGIONS RICHES EN ANHYDRIDE BORIQUE DU SYSTÈME $\text{Ti}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

Pour toutes les teneurs en B_2O_3 supérieures à 14 % (composition du monoborate $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ti}_2\text{O}$), les échantillons ne s'altèrent pas au contact de l'air. Aussi l'étude a-t-elle été réalisée sans précaution particulière envers l'atmosphère environnante. Le mélange, de composition déterminée par pesée, est fondu dans un creuset de platine et homogénéisé à l'aide d'un agitateur de platine; aucune attaque de ce métal n'a été décelée. Le creuset, après le traitement thermique, est placé dans un four vertical, à résistance électrique. Un couple thermoélectrique (platine-platine rhodié) plonge nu dans le mélange.

La vitesse d'échauffement du four, voisine de 7°C par minute, est maintenue constante en agissant sur la tension aux bornes de la résistance chauffante; cette dernière est alimentée par un autotransformateur solidaire d'un moteur synchrone à faible vitesse de rotation (0,5 tour par heure) lui-même mis en service par l'intermédiaire d'un doseur cyclique qui fractionne l'intervalle de temps de mise sous tension. Après quelques essais, les courbes d'échauffement montrent une pente constante. L'enregistrement de l'analyse thermique directe est effectué sur un potentiomètre Speedomax MECI avec une sensibilité de $0,2 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2) ÉTUDE DES MÉLANGES RICHES EN OXYDE DE THALLIUM I

Pour les teneurs comprises entre 0 et 14 % en B_2O_3 , deux dispositifs étanches ont été adoptés. Le premier [26], destiné à l'analyse thermique directe, comporte un creuset d'argent disposé à l'intérieur d'un tube de silice transparent. La fermeture du tube est assurée par un bouchon rodé en verre Pyrex qui porte plusieurs passages permettant : une circulation d'azote R, l'utilisation d'un agitateur en fil d'argent et le passage des fils d'un couple thermo-électrique (platine-platine rhodié) dont la soudure plonge nue dans le mélange à étudier (environ 30 g).

Le second dispositif [27] concerne l'analyse thermique différentielle, sous atmosphère d'azote. Deux creusets d'argent renferment le mélange mis en œuvre (4 g). Un troisième est affecté au produit de référence : la magnésie calcinée. La soudure des couples pénètre dans un doigt de gant aménagé dans le fond de chaque creuset.

3) ANALYSE THERMIQUE SOUS PRESSION

Elle a été utilisée pour étendre l'étude des systèmes binaires eau-sel au-delà de la température d'ébullition des solutions saturées. Le dispositif employé [28] comporte une fermeture par auto-serrage qui assure une étanchéité parfaite de la bombe jusqu'à des températures avoisinant 500° C. Avec ce modèle, l'espace mort (c'est-à-dire la partie interne de la bombe occupée par la vapeur d'eau) est relativement faible; il s'ensuit qu'en dessous de la température 200° C, il n'est pas nécessaire d'effectuer sur la composition de l'échantillon, une correction due à l'évaporation de l'eau. La masse du mélange est d'environ 8 g.

Pour l'étude sous pression de l'hydroxyde de thallium I, une bombe du même type, mais plus petite, a été employée. Elle permet de travailler sur une masse de produit de l'ordre du gramme. L'échantillon est alors placé dans un tube d'argent.

C. Étude des solutions saturées.

1) ÉTUDE SOUS LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

Les dispositifs utilisés diffèrent entre eux selon les conditions imposées par la température. En outre, les solutions riches en hydroxyde de thallium I peuvent fixer le dioxyde de carbone et l'oxygène de l'air, ce qui exige l'emploi d'une atmosphère contrôlée.

L'appareil de verre Pyrex, représenté sur la figure 1, s'inspire d'une réalisation de Bahr [11] qui a effectué des mesures de solubilité de l'hydroxyde de thallium I dans l'eau. Il permet la circulation d'un gaz inerte (azote R) qui vient barboter dans la solution pour s'échapper en (F). Le passage du gaz est arrêté après le déplacement de l'air. L'agitation est assurée par un barreau aimanté gainé de téflon qu'entraîne un aimant tournant situé au-dessous du thermostat. Après l'établissement de l'équilibre, un prélèvement de la phase liquide est obtenu par la fermeture du robinet (S), l'ouverture du robinet (T) et l'obturation du tube (F); une légère surpression au niveau de la surface du liquide permet le passage de la solution à travers la paroi frittée; elle est recueillie en (E) dans un flacon préalablement taré. Ce dispositif a été employé pour les mesures de solubilité à 0 et 30° C.

Avec les températures supérieures (jusqu'à 100° C) les thermostats sont du type « jaquette » à ébullition de liquide. L'équilibre est réalisé dans un tube laboratoire rigoureusement clos. L'agitateur est un barreau aimanté.

Dans le cas des solutions riches en hydroxyde, les tubes laboratoires de verre Pyrex sont remplacés par des tubes en téflon. Ceux-ci sont usinés à

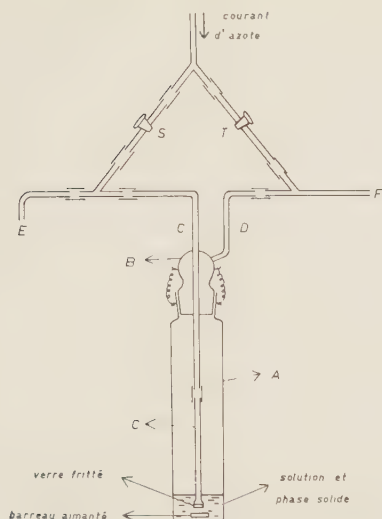


Fig. 1.

partir d'un barreau; la faible épaisseur des parois latérales (1 mm) permet de vérifier visuellement, à l'aide d'une source de lumière intense la présence d'une phase solide. Pour effectuer le prélèvement, le verre fritté ne peut plus être utilisé. Il est remplacé par une pastille en acier poreux adapté à des canalisations métalliques. L'obligation d'être constamment à l'abri de l'air conduit à placer, en définitive, les « jaquettes » à l'intérieur d'une boîte à gants où le prélèvement est opéré avec une pipette.

2) ÉTUDE SOUS PRESSION

L'appareil utilisé a déjà été décrit [25]; il est constitué d'un thermostat à air où deux autoclaves ou « bombes » peuvent être mises en service. La filtration de la solution impose l'emploi de métaux poreux (disques de « Poral Inox » avec diamètre des pores 45 μ -Ugine Carbone). Le temps d'agitation nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 8 h. La filtration au travers de la paroi poreuse, obtenue par renversement de la bombe, n'est complète qu'après 45 mn pour les solutions étudiées. L'appareil est ensuite mis à refroidir; puis le filtrat est pesé et analysé chimiquement. Les cristaux situés au-dessus de la plaque poreuse et dans le tube laboratoire peuvent en principe être analysés et subir un examen radiocristallographique pour identification; cependant, lors du refroidissement de l'autoclave précédant l'ouverture, ces cristaux risquent de s'altérer; en effet, une partie de la vapeur d'eau peut se déposer sur cette phase et fausser la valeur de l'examen.

Ces différents montages ont permis l'établissement des courbes de solubilité dans les systèmes binaires eau-borate de thallium I et le tracé des branches d'isothermes relatives au système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Tl}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Dans ce ternaire, la détermination des phases solides en équilibre avec la solution, par les méthodes dites des « ensembles » [29] et des « restes » [30], a présenté

des difficultés sérieuses. En effet les points figuratifs des hydrates susceptibles de se manifester montrent des coordonnées très voisines par suite de la masse atomique élevée de l'élément thallium. Aussi ces deux méthodes n'ont-elles servi qu'à vérifier la nature du borate déposé, le degré d'hydratation exact ne pouvant être précisé. L'identité des phases solides a pu cependant être révélée par des examens complémentaires tels que l'analyse thermogravimétrique et le contrôle radiocristallographique; de plus, des recouplements avec les composés apparaissant dans les binaires eau-borate ont pu être réalisés.

D. Examen radiocristallographique

La diffraction des rayons X par les poudres cristallines a été utilisée d'une manière systématique à la fois sur les espèces chimiques préparées et sur les « restes ». Le fichier publié par l'American Society for Testing Materials ne renferme, actuellement, aucune indication sur les borates de thallium I. Pour l'étude du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Tl}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, le processus utilisé a donc été d'identifier le diagramme de poudre de « restes » relatifs à une même branche d'isotherme en le comparant à celui d'un produit synthétisé. En effet, seules les analyses chimique et thermopondérale accompagnées, lorsque cela est possible, de l'étude calorimétrique des invariants dans les binaires eau-borate, permettent d'accéder à la formule exacte du borate hydraté.

Les diagrammes de poudre ont été réalisés en utilisant le montage Seeman-Bohlin par transmission. Le premier instrument utilisé a été un générateur Beaudoin; le faisceau de rayons X produit soit avec un tube « démontable » Beaudoin, soit avec un tube scellé Tubix passe par un monochromateur à cristal de quartz courbé. Le rayonnement monochromatique (raie K_α du cuivre $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) est focalisé sur une chambre de diffraction de 240 mm de circonférence.

Une autre installation a été employée : un générateur Enraf-Nonius, une chambre Guinier-de Wolff et une chambre Guinier-Lenné couplée avec un four à résistance de platine permettant l'examen de poudres jusqu'à $1\,000^\circ \text{C}$. Le support de la poudre est constitué d'une grille en alliage de platine. Une circulation d'azote peut être maintenue pendant l'exposition. La température est suivie sur un enregistreur grâce à un thermocouple platine-platine rhodié.

A partir des enregistrements photographiques, des courbes d'analyse densitométrique sont obtenues à l'aide d'un microdensitomètre Joyce-Loebl Mark III CS; elles permettent de mesurer les intensités relatives des raies.

E. Étude thermogravimétrique.

La déshydratation suivie à température linéairement croissante est un moyen commode d'investigation. Cependant, les résultats obtenus ne

conduisent pas à des conclusions définitives car ils sont tributaires d'une cinétique complexe sensible aux conditions physiques; ils ne peuvent donc fournir qu'une orientation pour les recherches à entreprendre avec des méthodes plus sûres.

La perte de masse de l'échantillon peut également être suivie alors que la température est maintenue constante. Une réhydratation du composé anhydre ou peu hydraté peut aussi fournir des indications utiles.

L'appareil utilisé est une thermobalance Adamel, système Chevenard à enregistrement graphique. Les vitesses d'échauffement du four ont été choisies faibles (entre 6 et 50° C par heure). La déshydratation s'effectue à l'air libre, ou bien sous courant d'air saturé en vapeur d'eau, ou encore, pour l'étude des borates basiques et de l'hydroxyde de thallium I, sous courant d'azote (R).

II. LE SYSTÈME BINAIRE OXYDE DE THALLIUM I-ANHYDRIDE BORIQUE

Seul le travail de Canneri et Morelli [4] précède cette étude; les limites du domaine exploré sont 4,7 et 17 % en poids de B_2O_3 , teneurs qui correspondent approximativement aux composés de formule $B_2O_3 \cdot 3 Ti_2O$ et $B_2O_3 \cdot Ti_2O$.

L'exposé de ce système binaire comprend deux parties qui correspondent à des appareillages distincts dictés par la nécessité de non pollution et de conservation de l'ordre du système. La figure 2 rassemble les résultats obtenus; en abscisses sont portées les compositions pondérales en B_2O_3 , en ordonnée les températures. Les graphiques de Tammann et les points expérimentaux n'y sont pas reportés.

1) ZONE RICHE EN OXYDE MÉTALLIQUE

Elle s'étend de l'oxyde Ti_2O au monoborate $B_2O_3 \cdot Ti_2O$ [31]. L'appareillage mis en œuvre nécessite un contrôle rigoureux de l'atmosphère; aussi, un courant gazeux d'azote (R) préalablement desséché, privé de dioxyde de carbone et d'oxygène, est-il maintenu pendant toute la durée de la manipulation. Le diagramme des équilibres entre phases condensées est établi par analyses thermiques directe et différentielle. Les courbes sont enregistrées à l'échauffement et au refroidissement, les mélanges ne présentant pratiquement pas de retard à la cristallisation dans cette zone.

Les échantillons sont réalisés à partir d'oxyde Ti_2O et des borates anhydres de formule $B_2O_3 \cdot 3 Ti_2O$ et $B_2O_3 \cdot Ti_2O$ préparés comme indiqué plus haut (chapitre I).

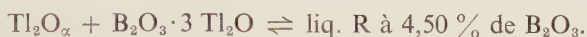
L'oxyde de thallium, Tl_2O : c'est un solide noir métallique qui fond à $596 \pm 3^\circ C$. Cette valeur est nettement supérieure à celle, $579^\circ C$, indiquée récemment par Cubicciotti et Eding [32], ce qui peut indiquer une pureté plus grande de l'oxyde utilisé. Les courbes d'analyse thermique différentielle montrent en plus de la fin de fusion, un pic réversible net, mais de faible amplitude, qui d'ailleurs se manifeste toujours à la même température, après addition de près de 4 % en poids de B_2O_3 . Ce phénomène est interprété comme une transformation polymorphique de l'oxyde de thallium I située à $354 \pm 2^\circ C$ [31]. L'étude du comportement thermique de l'oxyde Tl_2O reste un problème délicat à cause de la facilité qu'il montre à s'oxyder, en présence de traces d'oxygène, en oxyde de thallium III. Cependant la grande reproductibilité des mesures permet de tracer une horizontale d'invariance correspondant à la transformation :



L'examen radiocristallographique réalisé à la température ambiante confirme l'existence de la variété β , en accord avec les travaux antérieurs [33] [34] [35]. Pour identifier aux rayons X la forme α de l'oxyde, la chambre haute température mentionnée plus haut (chapitre I) est mise en œuvre en maintenant un balayage d'azote pendant toute la durée de l'expérience. Le produit, sous forme de poudre, est placé sur les mailles d'une grille de platine; les temps d'exposition pour l'obtention de clichés photographiques nets sont importants. Un examen effectué à $200^\circ C$ confirme encore l'existence de la forme β ; à $400^\circ C$ un diagramme nouveau est fourni. Il correspond au composé Tl_4O_3 signalé par Tournoux et coll. [36] et Sabrowsky [37]; ceci est confirmé par l'examen de cette dernière espèce préparée par synthèse à partir des deux oxydes Tl_2O et Tl_2O_3 . Une oxydation du produit de départ s'est donc manifestée malgré les précautions prises pour contrôler l'atmosphère de la chambre haute température. Une nouvelle étude, à température croissante, permet de noter l'existence de quelques raies de diffraction qui semblent appartenir à la forme haute température de Tl_2O . L'obtention du diffractogramme complet pose des problèmes techniques particulièrement délicats car en plus de son oxydation très rapide en présence de traces d'oxygène, l'agressivité de cet oxyde vis-à-vis des supports métalliques est importante à haute température. Ces résultats cristallographiques pourraient laisser un doute sur les valeurs physiques mentionnées plus haut; cependant il faut noter que l'ATD est réalisée sur des masses plus importantes de l'ordre de 4 g et que l'état compact du produit cristallisé doit limiter le phénomène d'oxydation de l'oxyde de thallium I.

Dans cette partie du système binaire représentant les équilibres entre phases condensées, apparaissent, en plus de l'oxyde Tl_2O , deux borates. La branche de liquidus qui s'étend jusqu'au point eutectique R est relative à $\text{Tl}_2\text{O}_\alpha$.

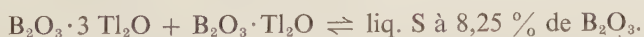
Le monoborate tribasique $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Tl}_2\text{O}$: cette espèce chimique de couleur rouge sang, apparaît avec une fusion congruente située à $452 \pm 3^\circ \text{C}$. Canneri et Morelli [4] mentionnent 370°C . La préparation effectuée par ces auteurs, à partir de carbonate de thallium I et d'anhydride borique, ainsi que l'absence de contrôle de l'atmosphère peuvent expliquer cette différence importante entre les deux valeurs du point de fusion. Les études calorimétriques des deux phénomènes invariants qui encadrent ce borate confirment sa formule. Le premier se situe à $438 \pm 3^\circ \text{C}$ et correspond à l'équilibre suivant :



L'horizontale d'invariance à 354°C , correspondant à la transformation énantiotrope de l'oxyde, s'étend jusqu'à la composition du monoborate tribasique. L'examen radiocristallographique effectué à la température ambiante pour des mélanges solides compris dans ce domaine confirme l'existence des deux phases : $\text{Tl}_2\text{O}\beta$ et $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Tl}_2\text{O}$.

Le domaine de composition compris entre 5 et 14 % en poids de B_2O_3 a fait l'objet d'une étude attentive. Malgré des recuits effectués à des températures variables mais inférieures à 400°C , le composé $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Tl}_2\text{O}$, signalé par Canneri et Morelli [4], ne se manifeste pas. Pourtant des composés du type $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{M}_2\text{O}$ existent dans le cas de borates alcalins comme ceux de sodium [38] ou de lithium [25]. L'examen radiocristallographique à la température ordinaire des mélanges après recuits confirme la seule présence des deux borates $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Tl}_2\text{O}$ et $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O}$.

Le monoborate $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O}$: le solide a un aspect gris et se manifeste dans le diagramme avec une fusion congruente à $493 \pm 3^\circ \text{C}$. Canneri et Morelli [4] indiquent 474°C . La calorimétrie de l'invariant situé à 409°C et l'intersection des branches de liquidus relatives aux deux borates permettent de préciser la composition du liquide eutectique S qui conduit à la réaction :



Les diagrammes de poudre de ces deux borates sont présentés ailleurs [31] [39].

2) ZONE RICHE EN ANHYDRIDE BORIQUE [40]

Dès que la teneur en B_2O_3 dépasse la composition du monoborate de thallium I (14 % en poids de B_2O_3), les mélanges fondus cristallisent difficilement; ils conduisent à des produits vitreux et rendent impossible l'exploitation des courbes de refroidissement. Aussi l'analyse thermique ne peut-elle être utilisée qu'à l'échauffement après avoir procédé à différents traitements thermiques, constitués par des recuits variables en durée et en température, conduisant à la disparition de l'état vitreux. De plus, l'établissement fréquent d'équilibres métastables nécessite des traitements thermiques plus longs pour conduire aux phases thermodynamiquement plus stables. Cette technique est pratiquement la seule utilisable dans le cas de produits mettant en œuvre des oxydes tels que SiO_2 , GeO_2 et surtout B_2O_3 [22] [25] [38] [41] à [43].

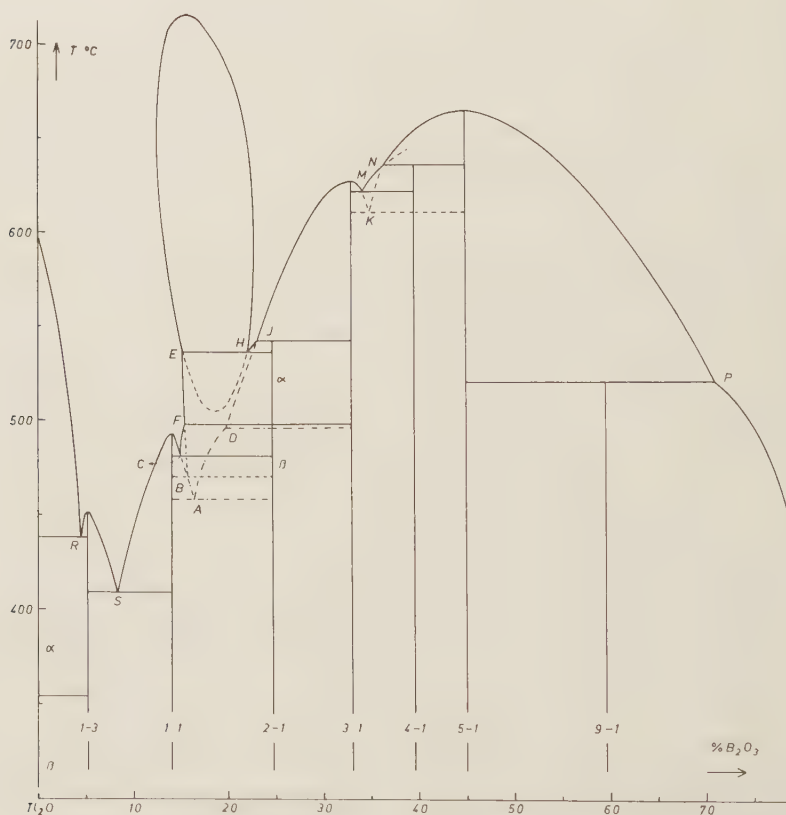
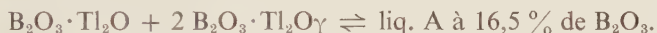


Fig. 2.

Les mélanges sont préparés soit par déshydratation des espèces cristallines qui se manifestent dans le système ternaire renfermant l'eau ou qui sont préparées (chapitre I), soit par voie ignée, à partir de carbonate de thallium I et d'anhydride borique. Dans ce dernier cas, la forte teneur en B_2O_3 conduit à une dissociation complète du carbonate; après maintien à l'état liquide et homogénéisation, le produit vitreux est broyé; il subit alors une nouvelle fusion et un recuit approprié conduit à la formation de cristaux. Un dosage volumétrique permet de contrôler la teneur des deux constituants, Tl_2O et B_2O_3 . Les phases suivantes apparaissent entre 14 et 78 % en poids de B_2O_3 .

— *Le diborate* $2 B_2O_3 \cdot Tl_2O$: il existe sous trois formes :

- *La variété γ* , métastable à toutes les températures, cristallise cependant à partir du verre après des recuits de 48 heures à des températures inférieures à $400^\circ C$. Elle donne alors une réaction eutectique métastable avec le monoborate à $458 \pm 3^\circ C$:



En l'absence des deux autres variétés, elle se décompose d'après la réaction péritectique métastable suivante, à $494 \pm 2^\circ C$:



La branche de liquidus AD, métastable, est donc relative à cette variété γ du diborate. Ces deux derniers phénomènes apparaissent en l'absence de tout autre, si la température et le temps de recuit sont soigneusement contrôlés afin de réduire les possibilités de formation des autres variétés plus stables.

- *La variété β* ne se forme qu'après des recuits effectués dans un domaine de température compris entre 400 et $450^\circ C$. Elle participe alors à une réaction eutectique stable située à $481 \pm 3^\circ C$:



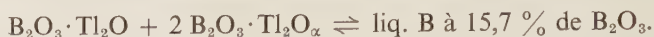
Contrairement à la variété γ , elle est énantiotrope et se transforme à $498 \pm 2^\circ C$ suivant la réaction :



La branche CF représente donc le liquidus stable de cette variété β .

- *La variété α* est issue de la réaction précédente. Elle peut, dans les cas où la cristallisation de la masse vitreuse aboutit à la présence de plusieurs

espèces en dehors de l'équilibre, conduire à une eutexie métastable à 470° C :



A température plus élevée (542° C), elle se décompose avant de fondre :



Les mélanges de compositions comprises entre celles du mono et du diborate montrent régulièrement sur les courbes d'échauffement, en plus des accidents déjà signalés, un phénomène endothermique net situé à $536 \pm 2^\circ \text{C}$. Ce dernier est suivi d'un autre accident moins important. L'étude calorimétrique du phénomène invariant conduit à l'attribuer à une réaction monotectique mettant en évidence une zone de démixtion à l'état liquide :



Cette non miscibilité à l'état liquide est localisée dans une région délimitée par un point critique supérieur situé vers 720° C pour une concentration de 15,5 % en B_2O_3 et un point critique inférieur métastable, déterminé par extrapolation, vers 505° C pour une teneur voisine de 18 % en B_2O_3 .

L'identification radiocristallographique des trois variétés allotropiques du diborate pose quelques difficultés. Cependant, après des recuits appropriés, les diagrammes de poudre des formes γ et β peuvent être dressés. Par contre, la forme α , stable à partir de 498° C, ne peut être isolée malgré des trempes énergiques effectuées après un recuit vers 520° C; l'examen des clichés de rayons X indique alors la présence du triborate sous forme de cristaux (prismes obliques) noyés dans une masse de produit dont le diagramme de poudre est voisin de celui de la variété γ du diborate. Les résultats de cette expérience confirme la présence de la branche de liquidus métastable JD.

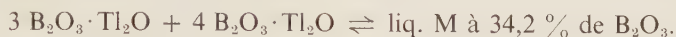
— Le *triborate* $3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ti}_3\text{O}$ cristallise à partir du verre après un recuit de 48 heures vers 510° C. Il constitue un produit finement cristallisé blanc alors que le verre montre encore une légère teinte jaune. Il donne une fusion congruente à $627 \pm 2^\circ \text{C}$. Le diagramme de poudre du triborate est obtenu facilement [39].

— Le *tétriborate* $4 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ti}_4\text{O}$ apparaît difficilement seul; ses cristaux sont toujours accompagnés de ceux des deux borates qui l'encadrent. En effet, une eutexie métastable intervient facilement entre ces deux espèces vers $610 \pm 2^\circ \text{C}$:



La composition du liquide eutectique est précisée par l'étude calorimétrique de cet invariant. Après examen de plusieurs clichés de rayons X, quelques raies caractéristiques du tétraborate peuvent permettre son identification [39].

Indépendamment du phénomène précédent, une eutexie stable s'établit à $622 \pm 2^\circ \text{C}$ suivant la réaction :



Le tétraborate se décompose avant de fondre à $635 \pm 3^\circ \text{C}$:



La branche de liquidus de cette espèce se trouve ainsi réduite à la courbe MN.

— Le *pentaborate* $5 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O}$ figure au contraire dans un large domaine. Il cristallise à partir des mélanges vitreux translucides après des recuits relativement courts (12 h) et situés aux environs de 600°C ; il présente alors l'aspect d'un produit finement cristallisé blanc. La fusion congruente, à $664 \pm 2^\circ \text{C}$, met en évidence un liquidus fortement aplati qui suppose une forte dissociation en milieu liquide. Son diagramme de poudre est présenté ailleurs [39].

— L'*ennéaborate* $9 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O}$ montre, par suite de sa forte teneur en anhydride borique (90 % mole de B_2O_3), beaucoup de difficultés pour cristalliser d'une façon spontanée malgré des recuits prolongés. Après des essais d'ensemencement à l'aide de germes d'ennéaborates alcalins isolés au laboratoire [38] [41] à [43], l'ennéaborate de rubidium donne les meilleurs résultats. Ceci peut s'expliquer par les dimensions voisines des cations rubidium (1,48 Å) et thallium I (1,40 Å). Un recuit d'une dizaine de jours, aux environs de 400°C , conduit alors à une cristallisation complète. Cependant, l'analogie que l'on est en droit d'attendre entre les diagrammes de poudre des ennéaborates de rubidium [44] et de thallium I (tableau II) ne s'est pas vérifiée. Après la disparition de l'état vitreux, les mélanges étudiés montrent

TABLEAU II

Diagramme de poudre de l'ennéaborate de thallium I : $9 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O}$.

$d(\text{\AA})$	I/I ₀	$d(\text{\AA})$	I/I ₀	$d(\text{\AA})$	I/I ₀	$d(\text{\AA})$	I/I ₀
6,43	13	4,27	12	3,34	56	2,61	10
6,09	40	3,89	17	3,19	26	2,58	10
6,01	64	3,79	10	3,07	21	2,57	17
5,80	100	3,68	17	2,98	02	2,49	74
5,28	16	3,61	07	2,87	02		
4,82	30	3,54	10	2,74	18		
4,37	43	3,43	23	2,65	22		

sur les courbes d'analyse thermique un phénomène endothermique net situé à $520 \pm 2^\circ \text{C}$ qui correspond à la péritexie stable de ce composé :



Dès que les mélanges mis en œuvre atteignent 73 % en poids de B_2O_3 , les temps de recuit peuvent atteindre quelques mois pour conduire à une cristallisation.

III. LE SYSTÈME TERNAIRE EAU-OXYDE DE THALLIUM I-ANHYDRIDE BORIQUE

Ce système ne semble pas avoir fait l'objet de recherches antérieures. Il est établi en vue d'isoler et d'identifier les espèces chimiques en équilibre avec leurs solutions saturées, tout en précisant leurs domaines de stabilité et d'existence. Son étude est conduite de la nappe de glace jusqu'à l'isotherme 100°C , sous la pression normale; les températures d'ébullition des solutions saturées ne sont donc pas atteintes.

La présentation des résultats est divisée en deux parties; l'une intéresse le domaine riche en acide borique, l'autre la zone riche en hydroxyde de thallium I. Cette séparation correspond d'ailleurs à l'utilisation de dispositifs différents, car la zone riche en alcali nécessite un contrôle de l'atmosphère qui doit être privée de dioxyde de carbone et d'oxygène pour les raisons déjà indiquées.

Afin d'alléger l'écriture, une désignation symbolique est utilisée sur les figures et les tableaux pour nommer les phases participant aux équilibres; dans l'ordre sont donnés les coefficients indiquant les nombres de moles d'anhydride borique, d'oxyde de thallium I et d'eau. C'est ainsi que le pentaborate octohydraté ou $5 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ s'écrit 5-1-8 et le monoborate tribasique anhydre 1-3-0.

A. Zone riche en acide borique.

Le système s'est révélé fécond en équilibres divers.

1) INTERVENTION D'ÉQUILIBRES MÉTASTABLES

Un premier diagramme polythermique est dressé; les domaines d'existence des di- et penta-borates hydratés, de préparation aisée, sont délimités (fig. 3).

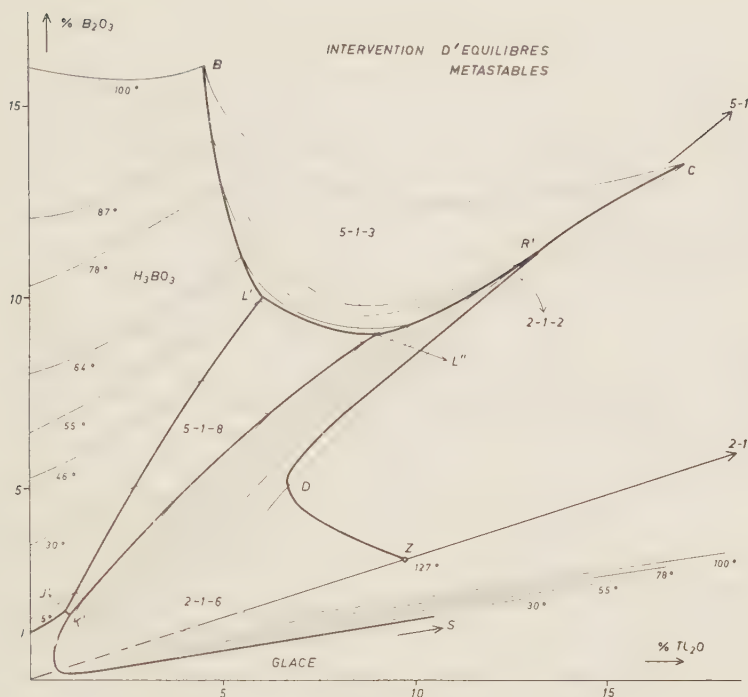


Fig. 3.

Plusieurs isothermes sont tracées (en traits fins sur la figure 3); l'étude aux basses températures est limitée à 0° C car le domaine de trois phases solides (dont la glace) est atteint dès - 1° C.

Les pourcentages pondéraux d'oxyde de thallium I, Tl_2O et d'anhydride borique, B_2O_3 , sont portés sur les axes de coordonnées. Les directions des différents points figuratifs des espèces anhydres sont indiquées; elles permettent de vérifier la congruence éventuelle des phases.

— *Isothermes 0, 5, 30, 46 et 55° C.*

L'isotherme 0° n'est pas représentée sur la figure 3 car son tracé est confondu avec celui des courbes spatiales délimitant le domaine de la glace. Elle comporte, comme les autres isothermes, trois branches relatives aux espèces suivantes : acide borique (H_3BO_3), pentaborate octohydraté ($5 B_2O_3 \cdot Tl_2O \cdot 8 H_2O$) et diborate hexahydraté ($2 B_2O_3 \cdot Tl_2O \cdot 6 H_2O$).

— *Isothermes 64, 78 et 87° C.*

Le seul changement par rapport aux précédentes isothermes est le remplacement du 5-1-8 par le pentaborate trihydraté ($5 B_2O_3 \cdot Tl_2O \cdot 3 H_2O$).

— *L'isotherme 100° C.*

Les équilibres liquide-solide mettent en évidence quatre phases solides : l'acide borique, le pentaborate trihydraté (BC) et les diborates à deux (CD) et six molécules d'eau (à partir de D). Les solutions saturées, le long de la branche de courbe relative à l'acide borique, montrent une teneur à peu près constante en B_2O_3 ; des équilibres métastables peuvent persister au-delà du point invariant B. Quelques mesures de solubilité réalisées à 94° C indiquent la présence du diborate dihydraté, qui n'existe pas encore à 87° C.

— *La représentation polythermique* (fig. 3) montre que les courbes spatiales (en traits accentués) délimitent six nappes représentant les domaines d'existence des différentes phases solides :

- la nappe de la glace (incomplète) IJ'K'S,
- la nappe de l'acide borique (H_3BO_3)IJ'L'B,
- la nappe du pentaborate octohydraté (5-1-8) J'K'L''L',
- la nappe du pentaborate trihydraté (5-1-3) BL'L''R'C,
- la nappe du diborate hexahydraté (2-1-6) qui est incomplète ZDR'L''K'S,
- la nappe du diborate dihydraté (2-1-2) : CR'DZ.

Z représente, à 127° C, le point de décomposition péritectique de l'hexahydrate en dihydrate déterminé lors de l'établissement du binaire eau-diborate de thallium I [48].

Remarques :

— Seul le diborate hexahydraté est à solubilité congruente dans tout le domaine de température considéré; il peut donc être facilement isolé, ce qui est confirmé par la facilité de sa préparation. Le diborate dihydraté est à solubilité non congruente.

— Le pentaborate trihydraté ne devient à solubilité congruente qu'aux alentours de 100° C. Le pentaborate octohydraté est à solubilité non congruente; son existence est confirmée jusqu'à la nappe de glace,

— Les points invariants ternaires délimitant la nappe de glace sont déterminés par analyse thermique; les autres sont précisés à l'aide d'extrapolations graphiques classiques.

— Les faibles teneurs des solutions saturées rendent difficiles l'exploitation des méthodes des « restes » et des « ensembles » pour l'identification des espèces cristallines. Des précisions sont apportées par recoupement avec des examens radiocristallographiques.

2) LES ÉQUILIBRES STABLES

La formation spontanée, à 46° C, d'une nouvelle espèce chimique à partir de solutions ayant des compositions voisines du pentaborate révèle le caractère métastable de certains des équilibres préalablement décrits. Il s'agit du pentaborate dibasique pentahydraté ou $5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ Tl}_2\text{O} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (5-2-5) qui va occuper un domaine important. Le tracé des isothermes aux différentes températures (fig. 4 en traits fins) est donc repris dans la zone de concentration intéressant cette nouvelle phase.

— *Les isothermes 0, 5, 30, 46 et 55° C.*

Elles présentent trois branches de courbes de solubilité. On note la disparition du pentaborate octohydraté et la réduction des branches relatives

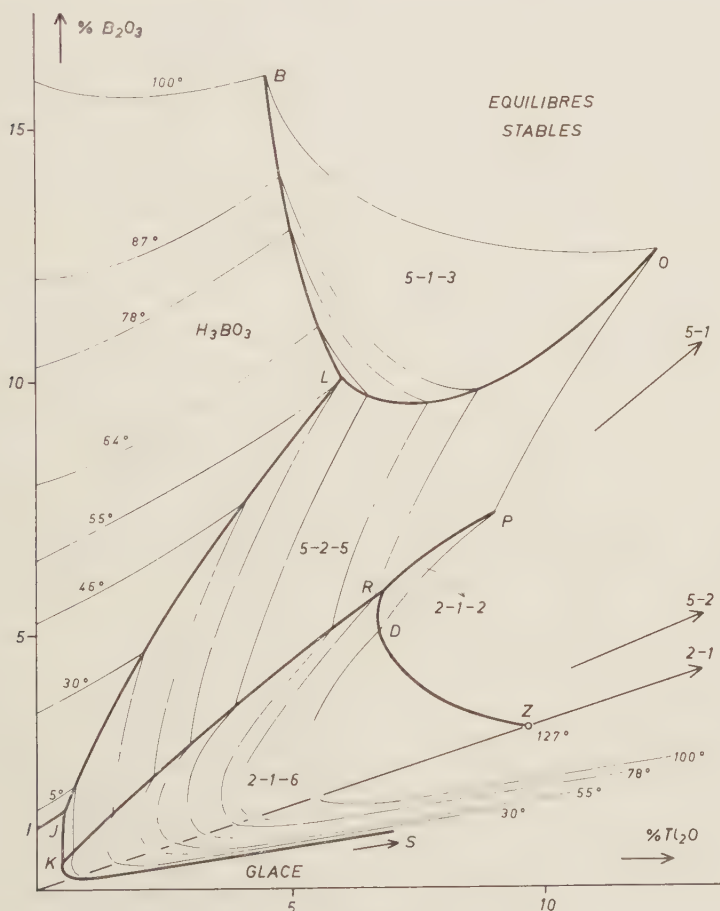


Fig. 4.

à l'acide borique (AM) et au diborate hexahydraté (à partir de N) au profit du pentaborate dibasique pentahydraté (branche MN). La figure 5 rend compte de cette régression en prenant pour exemple les équilibres stables (traits pleins) et métastables (traits discontinus) intervenant à 30° C.

— *Les isothermes 64, 78 et 87° C.*

A ces températures apparaît le pentaborate trihydraté (branche BO). Les courbes de solubilité du pentaborate dibasique pentahydraté (branches ON) viennent tronquer celles du pentaborate trihydraté et du diborate hexahydraté (branches partant de N); la figure 5, isotherme 78° C, le montre clairement.

— *Isotherme 100° C.*

Les phases mises en évidence sont : l'acide borique, le pentaborate trihydraté (BO), le pentaborate dibasique pentahydraté (OP), le diborate dihydraté (PD) et le diborate hexahydraté (à partir de D).

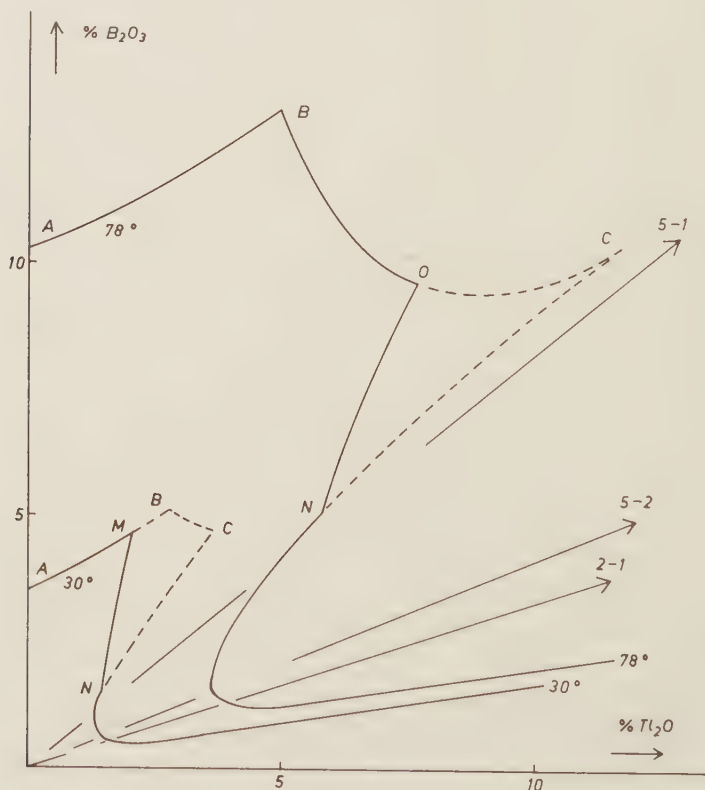


Fig. 5.

Le pentaborate trihydraté n'est plus à solubilité congruente car comme pour le diborate dihydraté, sa branche de courbe est amputée par la présence du pentaborate dibasique pentahydraté.

— *Représentation polythermique des équilibres stables.*

Par rapport à la représentation précédente (fig. 3), la projection orthogonale des portions d'isothermes relatives aux équilibres stables (fig. 4) montre que la présence du pentaborate dibasique pentahydraté (5-2-5) modifie d'une manière importante l'allure générale du diagramme. Six nappes sont délimitées, relatives :

- à la glace (incomplète) : IJKS,
- à l'acide borique (H_3BO_3) : IJLB,
- au pentaborate trihydraté (5-1-3) : BLO,
- au pentaborate dibasique pentahydraté (5-2-5) : OLJKRP,
- au diborate dihydraté (2-1-2) : PRDZ, la courbe spatiale RD se prolongeant jusqu'au point Z (127°C),
- au diborate hexahydraté (2-1-6) (incomplète) : ZDRKS.

Le tableau III groupe les coordonnées des invariants rencontrés dans le tracé des isothermes, dans le domaine riche en acide borique.

TABLEAU III
Composition de la solution.

Phases solides en équilibre avec la solution	0° C		5° C		30° C		46° C		55° C	
	% Tl_2O	% B_2O_3	% Tl_2O	% B_2O_3	% Tl_2O	% B_2O_3	% Tl_2O	% B_2O_3	% Tl_2O	% B_2O_3
H_3BO_3	0	1,36	0	1,60	0	3,50	0	5,28	0	6,48
$\text{H}_3\text{BO}_3 + 5-2-5$	0,61	1,70	0,78	2,03	2,05	4,65	4,08	7,63	5,90	9,95
$\text{H}_3\text{BO}_3 + 5-1-8^*$	0,95	1,95	1,20	2,32	2,80	5,10	4,45	7,90	6,00	10,00
$5-1-8 + 2-1-6^*$	1,10	1,88	1,35	2,19	3,67	4,70	6,20	7,00	8,70	8,90
$5-2-5 + 2-1-6$	0,55	0,60	0,70	0,70	1,45	1,48	2,24	2,15	2,98	2,80
	64° C		78° C		87° C		100° C			
H_3BO_3	0	8,00	0	10,30	0	12,06	0	16,00		
$\text{H}_3\text{BO}_3 + 5-1-3$	5,50	11,10	5,00	13,05	4,80	14,10	4,50	16,10		
$5-1-3 + 5-2-5$	6,50	9,75	7,70	9,60	8,72	9,87	12,25	12,65		
$5-1-3 + 2-1-6^*$	9,80	9,30	11,70	10,30	12,80	11,00				
$5-1-3 + 2-1-2^*$							17,00	13,60		
$5-2-5 + 2-1-6$	3,80	3,50	5,82	5,10	6,71	5,82				
$5-2-5 + 2-1-2$							9,00	7,40		
$2-1-2 + 2-1-6$							6,70	5,10		

* : équilibres métastables.

Remarques :

— Le diborate hexahydraté reste à solubilité congruente et la facilité de son obtention n'est pas affectée par l'apparition du pentaborate dibasique pentahydraté.

— Le pentaborate octohydraté disparaît complètement des équilibres stables. Le trihydrate reste à solubilité non congruente dans tout le domaine de son existence.

— Le pentaborate dibasique pentahydraté est à solubilité non congruente dans toute la zone de température considérée.

B. Zone riche en hydroxyde de thallium I.

En raison de l'oxydation et de la carbonatation des mélanges dont la teneur en oxyde de thallium I est supérieure à celle correspondant au diborate, l'étude des équilibres doit être menée à l'aide des dispositifs décrits plus haut qui permettent un contrôle efficace de l'atmosphère. Les isothermes sont représentées, dans leur intégralité, en ne faisant intervenir que les équilibres stables (fig. 7).

Comme précédemment, les phases solides en équilibre avec les solutions saturées sont identifiées par l'examen radiocristallographique des « restes » accompagné d'une analyse chimique qui précise au moins le rapport Tl_2O/B_2O_3 . Deux types de borates se manifestent dans cette région : les

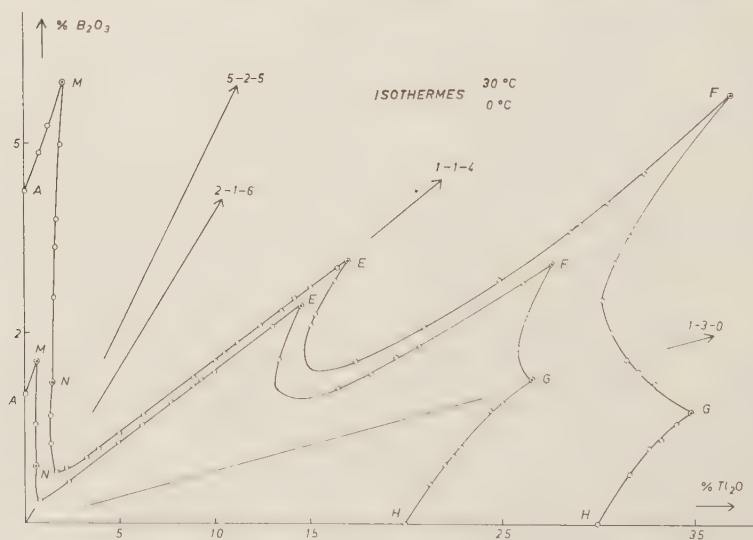


Fig. 6.

monoborates hydratés et le monoborate tribasique anhydre, l'hydroxyde de thallium I terminant les isothermes.

— *Isothermes 0 et 30 °C* (fig. 6).

En plus des espèces chimiques signalées plus haut, acide borique AM, pentaborate dibasique pentahydraté MN, diborate hexahydraté NE, trois autres phases sont mises en évidence : le monoborate tétrahydraté ou ($B_2O_3 \cdot Tl_2O \cdot 4 H_2O$) (EF), le monoborate tribasique anhydre ($B_2O_3 \cdot 3 Tl_2O$) (FG) et l'hydroxyde de thallium I (TIOH) (GH).

Le monoborate tétrahydraté demeure à solubilité non congruente dans cette zone de température. A 0° C, le monoborate tribasique anhydre est à solubilité non congruente; à 30° C, sa solubilité devient congruente et la branche FG devient importante. Par contre, l'hydroxyde de thallium I possède une vaste branche de courbe à 0° C, qui diminue à 30° C (GH).

— *Isotherme 55° C.*

Son tracé (en traits fins sur la figure 7) est identique à celui des deux isothermes précédentes, avec seulement une augmentation des compositions des solutions saturées. Cependant, au lieu du tétrahydraté, c'est le mono-

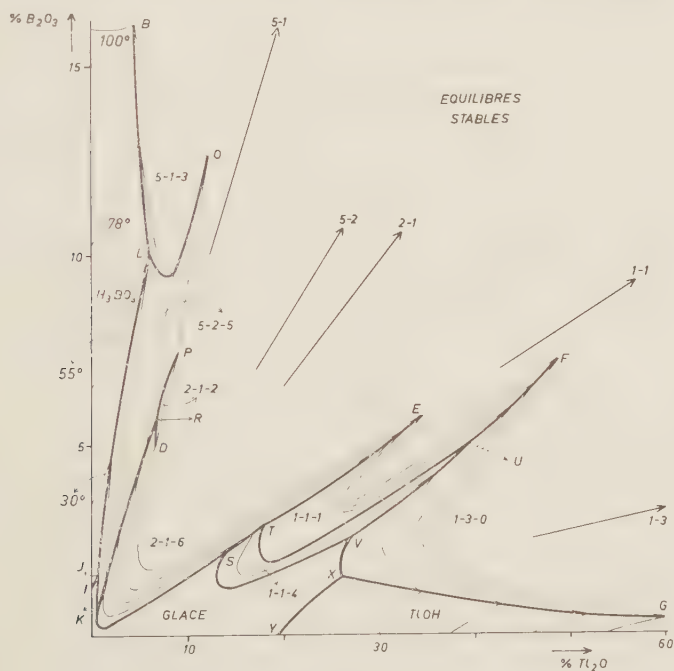


Fig. 7.

hydrate du monoborate $B_2O_3 \cdot Tl_2O \cdot H_2O$ qui se manifeste ici avec une solubilité congruente. Les autres phases sont identiques à celles signalées plus haut ; il faut noter les branches de courbe plus étendue pour le monoborate tribasique et plus courte pour l'hydroxyde de thallium I.

— *Isotherme 78° C* (fig. 7).

Sept phases sont présentes : acide borique, pentaborate trihydraté, pentaborate dibasique pentahydraté, diborate hexahydraté, monoborate monohydraté, monoborate tribasique anhydre et hydroxyde de thallium I.

— *Isotherme 100° C* (fig. 7).

Comme on l'a vu plus haut, une phase supplémentaire apparaît à cette température, c'est le diborate dihydraté (PD). Le pentaborate dibasique pentahydraté subsiste entre O et P et le diborate hexahydraté de D en E. La branche de courbe de l'hydroxyde de thallium I est très courte alors que la branche FG (monoborate tribasique) est très étendue.

Remarques :

— Le tétrahydrate du monoborate est à solubilité non congruente de 0 à 30° C; par contre, le monohydrate est à solubilité congruente de 55 à 100° C. L'allure des branches de courbe relatives à l'un ou l'autre des hydrates du monoborate (EF) montre la difficulté d'isoler et de préparer ces phases. Il semble qu'en se plaçant à une composition un peu plus riche en oxyde de thallium I, la préparation serait plus aisée; cependant un excès en Tl_2O amènerait la cristallisation du monoborate tribasique anhydre.

— Ce dernier, en effet, est isolé très facilement puisqu'il ne devient à solubilité non congruente qu'aux alentours de 0° C. Sa préparation, comme on l'a vu plus haut (chapitre I), n'offre aucune difficulté, à condition de se placer sous atmosphère contrôlée afin d'éviter l'oxydation.

TABLEAU IV
Composition de la solution.

Phases solides en équilibre avec la solution	0° C		30° C		55° C		78° C		100° C	
	%		%		%		%		%	
	Tl_2O	B_2O_3	Tl_2O	B_2O_3	Tl_2O	B_2O_3	Tl_2O	B_2O_3	Tl_2O	B_2O_3
2-1 6 1-1-4	14,50	2,30	17,00	2,75						
2-1-6+1-1-1					31,80	5,23	33,05	5,50	34,60	5,80
1-1-4+1-3-0	27,70	2,72	37,00	4,50						
1-1-1+1-3-0					45,20	6,34	47,20	6,84	48,70	7,25
1-3-0+TlOH	26,56	1,51	34,85	1,17	43,00	0,78	52,16	0,48	59,90	0,34
TlOH	19,93	0	29,94	0	37,51	0	45,96	0	53,90	0

— Aucun hydrate de l'hydroxyde de thallium I n'est mis en évidence entre 0 et 100° C. Il faut également noter que l'étendue de la branche de courbe GH, relative à l'hydroxyde de thallium I diminue de 0 à 100° C alors que celle relative au monoborate tribasique anhydre (FG) augmente.

— Le tableau IV groupe les coordonnées des invariants rencontrés dans le tracé des isothermes dans le domaine riche en hydroxyde de thallium I.

C. Diagramme polythermique.

Seules les isothermes 30, 55, 78 et 100° C sont représentées.

Les courbes spatiales (en traits accentués sur la figure 7) délimitant la nappe de la glace sont presque confondues avec le tracé de l'isotherme 0° C (non représentée). Partant des deux eutectiques binaires sur les axes de coordonnées, I (H_3BO_3 + glace) et Y (TIOH + glace), elles comportent deux eutectiques (J et V) et trois points de péritexie (K, S et X) ternaires. Il faut noter l'ampleur de la courbe spatiale YX, limite entre la glace et l'hydroxyde de thallium I. Les températures des invariants binaires et ternaires sont peu éloignées de 0° C. Dans les régions riches en anhydride borique, le domaine de la glace est petit alors qu'il devient important dans la zone riche en hydroxyde de thallium I, en raison de la forte solubilité dans l'eau de cette phase et des borates basiques; la direction du diborate semble jouer le rôle de frontière entre ces deux domaines.

Neuf autres nappes ont été délimitées; se raccordant à la nappe de la glace IJKSVXY, on note :

- la nappe de l'acide borique (H_3BO_3) : IJLB,
- celle du pentaborate dibasique pentahydraté (5-2-5) : OLJKRP,
- celle du diborate hexahydraté (2-1-6) : DRKSTE,
- celle du monoborate tétrahydraté (1-1-4) : TSVU,
- celle du monoborate tribasique anhydre (1-3-0) : FUVXG,

et enfin celle de l'hydroxyde de thallium I (TIOH) : GXY.

A des températures plus élevées, d'autres phases apparaissent :

- le pentaborate trihydraté (5-1-3) : BLO,
- le diborate dihydraté (2-1-2) : PRD,
- le monoborate monohydraté (1-1-1) : ETUF.

La figure 8 donne une perspective cavalière de ce système ternaire. Les quatre isothermes 30, 55, 78 et 100° C sont représentées; la nappe de l'hydroxyde de thallium I est en partie cachée. Les figures 7 et 8 intéressent les équilibres stables du système ternaire en montrant la version actuelle.

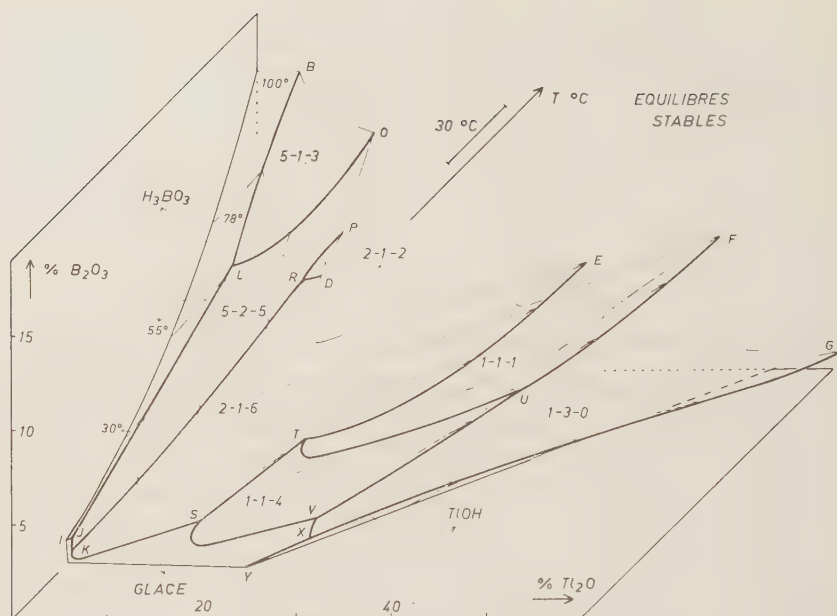


Fig. 8.

Remarques :

— En comparant ce système ternaire aux autres systèmes $\text{H}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, on constate qu'en ce qui concerne la partie allant de l'acide borique au diborate hexahydraté, le système étudié, dans le cas des équilibres stables (fig. 4) présente une analogie avec le système $\text{H}_2\text{O}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [43]; le premier système (fig. 3) faisant intervenir, en partie, des équilibres métastables, s'apparente nettement aux systèmes $\text{H}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (M = métal alcalin) [25] [38] [41] [42].

— En raison de la disparition du pentaborate octohydraté des équilibres stables, le pentaborate dibasique pentahydraté $5 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Tl}_2\text{O} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, existe en équilibre avec la glace; dans tous les autres systèmes ternaires, la phase équivalente apparaît bien au-dessus de 0°C .

— La partie riche en hydroxyde de thallium I n'a pas son équivalent dans les autres systèmes, notamment en ce qui concerne la concavité des nappes des monoborates hydratés et du monoborate tribasique anhydre. La présence de ce dernier en équilibre avec les solutions saturées alors qu'il existe sous la même forme anhydre dans le système binaire $\text{Tl}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ est également remarquable.

— L'étude de ce système ne montre pas toutes les espèces chimiques signa-

lées par Buchtala [1] puis confirmées par Ferrari et Ciccioli [5]; les phases $6 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ti}_2\text{O} \cdot 5$, 6 ou $7 \text{ H}_2\text{O}$, $4 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ti}_2\text{O} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ et $3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ti}_2\text{O} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ ne sont pas trouvées. Pourtant les espèces chimiques $3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ [45], $3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ et $4 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ [46] ont été décelées récemment dans les systèmes ternaires correspondants, en opérant dans des conditions très particulières; il n'est donc pas impossible que des espèces analogues puissent être mises en évidence dans le système $\text{H}_2\text{O}-\text{Ti}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ en favorisant leur cristallisation par utilisation de germes et choix de la température propice.

— Le tableau V donne les coordonnées des invariants stables et métastables intervenant dans le système ternaire.

TABLEAU V

Point	Nature de l'invariant	Phases solides	T° C	Composition	
				% Ti_2O	% B_2O_3
I	Eutexie binaire	Glace + H_3BO_3	-0,76		1,24
J	Eutexie ternaire	Glace + $\text{H}_3\text{BO}_3 + 5 - 2 - 5$	-0,78	0,56	1,58
J'	Eutexie ternaire *	Glace + $\text{H}_3\text{BO}_3 + 5 - 1 - 8$	-0,82	0,90	1,78
K	Péritexie ternaire	Glace + $5 - 2 - 5 + 2 - 1 - 6$	-0,70	0,49	0,54
K'	Péritexie ternaire *	Glace + $5 - 1 - 8 + 2 - 1 - 6$	-0,80	1,00	1,72
S	Péritexie ternaire	Glace + $2 - 1 - 6 + 1 - 1 - 4$	-1,5	14,00	2,22
V	Eutexie ternaire	Glace + $1 - 1 - 4 + 1 - 3 - 0$	-3,8	27,00	2,58
X	Péritexie ternaire	Glace + $1 - 3 - 0 + \text{TIOH}$	-3,5	26,15	1,54
Y	Eutexie binaire	Glace + TIOH	-3	19,50	
L	Péritexie ternaire	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 5 - 1 - 3 + 5 - 2 - 5$	57	6,00	10,10
L'	Péritexie ternaire *	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 5 - 1 - 8 + 5 - 1 - 3$	56	6,05	10,05
L''	Péritexie ternaire *	$5 - 1 - 8 + 5 - 1 - 3 + 2 - 1 - 6$	59	8,95	9,10
R	Péritexie ternaire	$5 - 2 - 5 + 2 - 1 - 6 + 2 - 1 - 2$	90	6,80	5,85
R'	Péritexie ternaire *	$5 - 1 - 3 + 2 - 1 - 6 + 2 - 1 - 2$	88	13,20	11,30
T	Péritexie ternaire	$2 - 1 - 6 + 1 - 1 - 4 + 1 - 1 - 1$	38	18	2,93
U	Péritexie ternaire	$1 - 1 - 4 + 1 - 1 - 1 + 1 - 3 - 0$	36	39,40	5,04

* équilibre métastable.

IV. ÉTUDE DES ESPÈCES CHIMIQUES

Quelques-unes des espèces chimiques intervenant dans ce travail font l'objet d'une étude plus particulière; il s'agit des composés oxygénés du thallium I : Ti_2O et TIOH et des borates de thallium I hydratés. Les techniques décrites au chapitre I sont utilisées. Les mesures de solubilités sont réalisées sous la pression atmosphérique jusqu'à 100° C et poursuivies sous pression au-delà de cette température. L'analyse thermique sous pression permet, par l'étude calorimétrique des invariants, de préciser la formule des hydrates. Ces techniques, opérant sous pression, ne peuvent être

employées qu'avec les corps hydratés à solubilité congruente. L'analyse thermogravimétrique est utilisée dans tous les cas; quand des recoupements avec les examens radiocristallographiques sont obtenus, les thermogrammes peuvent conduire à des résultats valables.

1. L'HYDROXYDE DE THALLIUM I, TlOH

A l'état solide, il présente une coloration qui varie du jaune clair au jaune verdâtre; celle-ci est due probablement à une déshydratation superficielle du produit.

L'analyse thermogravimétrique, menée avec une vitesse de chauffe de 25° C par heure à partir d'un produit humide (25 % d'eau) et sous atmosphère d'azote, indique un départ rapide et dès la température ambiante de l'eau d'imprégnation. Cette investigation confirme l'absence d'hydrate de TlOH déjà mentionnée par ailleurs [16]. L'hydroxyde se manifeste par un palier situé entre 50 et 58° C. Ensuite, la déshydratation se poursuit jusqu'à l'apparition de l'oxyde Tl_2O qui est atteint dès 75° C. Il s'agit de la variété basse température mentionnée au chapitre II.

Les mesures de solubilité réalisées de 0 à 100° C (voir tableau III) diffèrent, au-dessus de 55° C, de celles antérieures, présentées par Bahr [11]; ceci peut être attribué à une attaque, par les solutions alcalines, des tubes laboratoires, en verre d'Iéna, utilisés par ce chercheur. Cette attaque croît évidemment avec la température de l'expérience.

Des résultats partiels, obtenus par analyse thermique de quelques mélanges, recourent les mesures de solubilité et permettent de préciser les invariants du système binaire H_2O-Tl_2O :

- eutectique à $-3^{\circ}C$: $glace + TlOH \rightleftharpoons liq.$ à 19,5 % en poids de Tl_2O ,
- péritectique à 125° C : $TlOH \rightleftharpoons Tl_2O_{\beta} + liq.$ à 64 % en poids de Tl_2O .

2. L'OXYDE DE THALLIUM, Tl_2O

a) Afin de confirmer l'existence des deux variétés de l'oxyde mentionnées au chapitre II, l'étude du système oxyde-carbonate de thallium I est entreprise dans la zone riche en Tl_2O . Cette investigation s'est limitée aux faibles teneurs en carbonate pour éviter les détitrements des mélanges dus à une dissociation de Tl_2CO_3 en oxyde de thallium I. Le dispositif d'analyse thermique différentielle en atmosphère contrôlée décrit chapitre I est mis en œuvre. Les courbes d'échauffement et de refroidissement, réalisées à partir du mélange des deux constituants, accusent, en plus de l'accident marquant la traversée du liquidus, un phénomène thermique de faible amplitude situé à 354° C. Cette étude partielle confirme l'allotropie de Tl_2O ; en effet,

le phénomène thermique observé dans les deux systèmes $\text{Tl}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ et $\text{Tl}_2\text{O}-\text{Tl}_2\text{CO}_3$ ne peut pas être interprété comme étant dû à la présence de thallium III, sous la forme d'oxyde de thallium III par exemple, résultant d'une oxydation partielle du thallium I.

b) Les données tirées des courbes de liquidus qui partent du point de fusion de l'oxyde de thallium I dans les deux systèmes binaires étudiés permettent d'appliquer la loi de Raoult, en considérant le solvant Tl_2O et les solutés Tl_2CO_3 et B_2O_3 . En fait, pour B_2O_3 et dans la zone de composition concernée, il est nécessaire de considérer que l'on est en présence d'ions BO_3^{3-} plutôt que d'anhydride borique non dissocié; cette hypothèse est confirmée par la formation de la première espèce rencontrée dans le système binaire $\text{Tl}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$: le monoborate tribasique ou $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Tl}_2\text{O}$, dont la formule réelle est Tl_3BO_3 comme pour tous les orthoborates. Les deux droites d'abaissement cryométrique relatives aux deux solutés Tl_2CO_3 et BO_3^{3-} conduisent à la valeur de $K = 38 \pm 3$ (fig. 9).

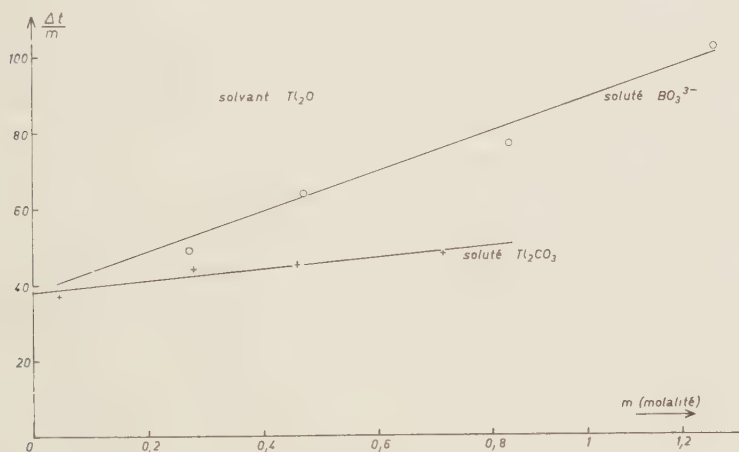


Fig. 9.

La faible précision obtenue résulte de la méthode utilisée pour faire cette « cryométrie ». En fait, l'oxyde de thallium I ne peut absolument pas être considéré comme un solvant cryométrique en raison de son altérabilité à l'air et de sa volatilité importante au-dessus de la température de fusion. La constante cryométrique n'est destinée qu'à servir à évaluer la chaleur de fusion de l'oxyde de thallium I en appliquant la loi de Van't Hoff, soit :

$$\Delta H_F = 17 \pm 1 \text{ kcal} \cdot \text{mole}.$$

tence dans la nature d'un minéral, l'ezcurrite $5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$. Plusieurs composés de ce type ont été mis en évidence dans les systèmes ternaires eau-oxyde métallique monovalent-anhydride borique [38] [41] à [43] [51].

Dans les équilibres stables du système ternaire (chapitre III), le composé 5-2-5 se manifeste dans un large domaine de concentrations mais avec une solubilité non congruente, c'est-à-dire que cette espèce se décompose en présence d'eau. Il n'est donc pas possible d'effectuer l'étude des équilibres liquide-solide et d'établir le binaire eau-borate afin de mettre en évidence des hydrates inférieurs.

Par contre, l'étude thermogravimétrique d'un composé rapidement isolé et essoré montre quelques étapes lors de la déshydratation réalisée avec une vitesse de l'ordre de 25° C par heure (fig. 10). La première étape, après le départ de l'eau d'impregnation des cristaux, indique la formation du pentahydrate (5-2-5) entre 80 et 110° C . Deux autres paliers de déshydratation se manifestent pour les compositions du trihydrate (5-2-3) entre 120 et 200° C et du monohydrate (5-2-1) entre 220 et 230° C . Enfin le composé est anhydre aux environs de 250° C . Ce dernier est d'ailleurs amorphe aux rayons X; la température minimale nécessaire pour faire cesser cet état vitreux est voisine de 400° C . L'étude radiocristallographique révèle alors la présence d'un mélange de diborate et de triborate anhydres. Ces conclu-

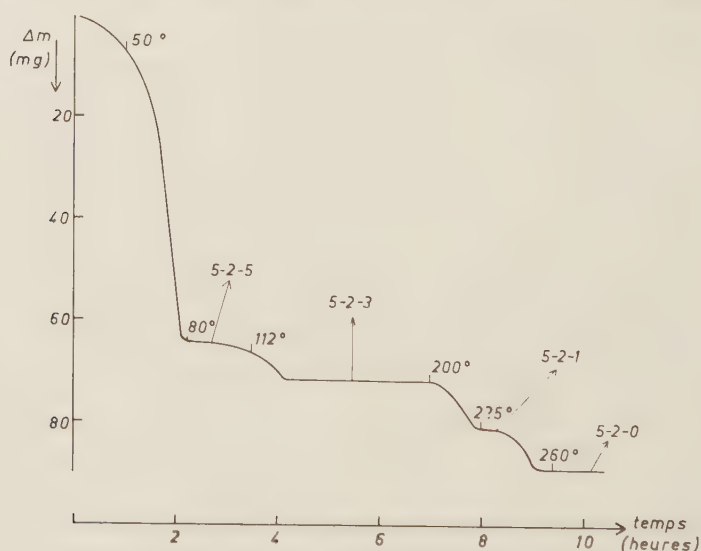


Fig. 10.

sions sont confirmées par l'absence du pentaborate dibasique anhydre dans le système binaire $Tl_2O-B_2O_3$.

Le composé 5-2-5 conduit à un diagramme de poudre facilement réalisable qui est donné ailleurs [52]. Par contre, les examens aux rayons X de produits partiellement déshydratés, suivant les indications de la courbe thermogravimétrique, ne permettent pas, pour le moment, d'identifier les deux hydrates inférieurs.

6. LES HYDRATES DU PENTABORATE DE THALLIUM I

Dans le système ternaire faisant intervenir des équilibres métastables (fig. 3), deux hydrates du pentaborate sont mis en évidence : l'octo- et le trihydrate. Le premier est à solubilité non congruente jusqu'à $56^\circ C$ et le second est à solubilité non congruente jusqu'à $100^\circ C$ où il est en limite de congruence. L'établissement des équilibres stables dans le système ternaire fait disparaître l'octohydrate et rend le trihydrate à solubilité non congruente de 57 à $100^\circ C$.

La courbe thermogravimétrique du pentaborate octohydraté (5-1-8) (fig. 11, courbe I) ne montre aucun arrêt correspondant à un hydrate inférieur; la déshydratation se traduit par un départ d'eau important dès $110^\circ C$ qui se ralentit vers $160^\circ C$. Le produit est anhydre (5-1-0) vers $360^\circ C$.

Sur la même figure, courbe II, est représenté le thermogramme du pentaborate trihydraté (5-1-3); le produit de départ est un « reste » obtenu à

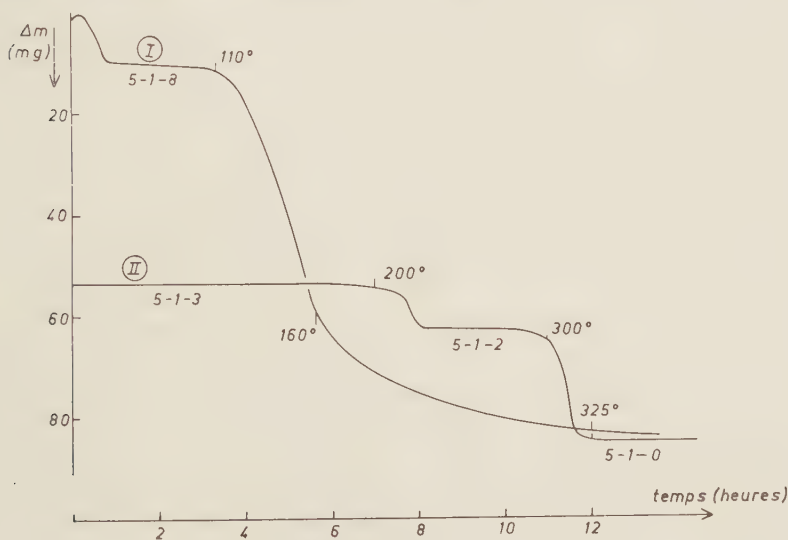


Fig. 11.

tence dans la nature d'un minéral, l'ezcurrite $5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$. Plusieurs composés de ce type ont été mis en évidence dans les systèmes ternaires eau-oxyde métallique monovalent-anhydride borique [38] [41] à [43] [51].

Dans les équilibres stables du système ternaire (chapitre III), le composé 5-2-5 se manifeste dans un large domaine de concentrations mais avec une solubilité non congruente, c'est-à-dire que cette espèce se décompose en présence d'eau. Il n'est donc pas possible d'effectuer l'étude des équilibres liquide-solide et d'établir le binaire eau-borate afin de mettre en évidence des hydrates inférieurs.

Par contre, l'étude thermogravimétrique d'un composé rapidement isolé et essoré montre quelques étapes lors de la déshydratation réalisée avec une vitesse de l'ordre de 25° C par heure (fig. 10). La première étape, après le départ de l'eau d'impregnation des cristaux, indique la formation du pentahydrate (5-2-5) entre 80 et 112° C . Deux autres paliers de déshydratation se manifestent pour les compositions du trihydrate (5-2-3) entre 120 et 200° C et du monohydrate (5-2-1) entre 220 et 230° C . Enfin le composé est anhydre aux environs de 250° C . Ce dernier est d'ailleurs amorphe aux rayons X; la température minimale nécessaire pour faire cesser cet état vitreux est voisine de 400° C . L'étude radiocristallographique révèle alors la présence d'un mélange de diborate et de triborate anhydres. Ces conclu-

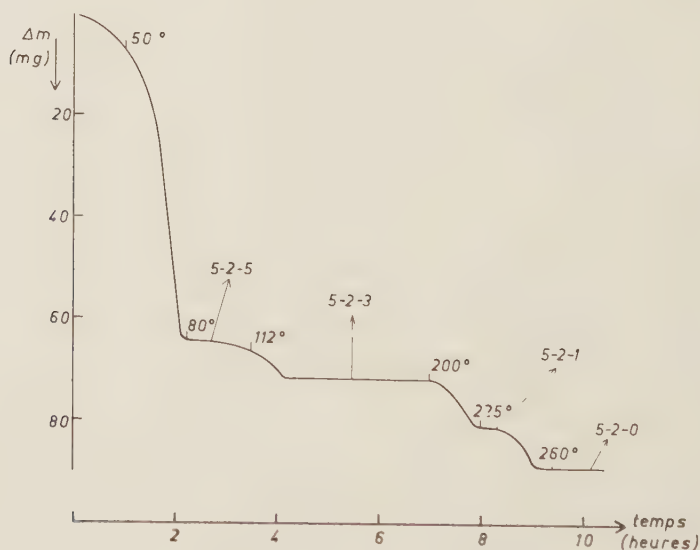


Fig. 10.

sions sont confirmées par l'absence du pentaborate dibasique anhydre dans le système binaire $Tl_2O-B_2O_3$.

Le composé 5-2-5 conduit à un diagramme de poudre facilement réalisable qui est donné ailleurs [52]. Par contre, les examens aux rayons X de produits partiellement déshydratés, suivant les indications de la courbe thermogravimétrique, ne permettent pas, pour le moment, d'identifier les deux hydrates inférieurs.

6. LES HYDRATES DU PENTABORATE DE THALLIUM I

Dans le système ternaire faisant intervenir des équilibres métastables (fig. 3), deux hydrates du pentaborate sont mis en évidence : l'octo- et le trihydrate. Le premier est à solubilité non congruente jusqu'à $56^\circ C$ et le second est à solubilité non congruente jusqu'à $100^\circ C$ où il est en limite de congruence. L'établissement des équilibres stables dans le système ternaire fait disparaître l'octohydrate et rend le trihydrate à solubilité non congruente de 57 à $100^\circ C$.

La courbe thermogravimétrique du pentaborate octohydraté (5-1-8) (fig. 11, courbe I) ne montre aucun arrêt correspondant à un hydrate inférieur; la déshydratation se traduit par un départ d'eau important dès $110^\circ C$ qui se ralentit vers $160^\circ C$. Le produit est anhydre (5-1-0) vers $360^\circ C$.

Sur la même figure, courbe II, est représenté le thermogramme du pentaborate trihydraté (5-1-3); le produit de départ est un « reste » obtenu à

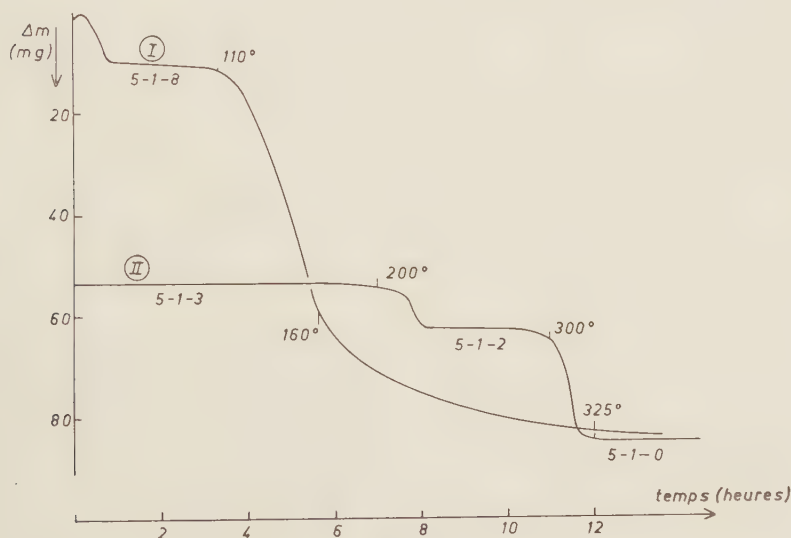


Fig. 11.

partir des mesures de solubilité réalisées pour l'étude du ternaire. Un palier important se manifeste jusqu'à 200° C; une déshydratation partielle conduit alors à un dihydrate (5-1-2) qui subsiste jusque vers 320° C. La déshydratation se poursuit et mène au produit anhydre (5-1-0).

Les deux hydrates à huit et trois molécules d'eau, qui apparaissent dans le système ternaire, sont facilement identifiés aux rayons X; le diagramme de poudre de l'octohydrate est donné ailleurs [39] et celui du trihydrate fait l'objet du tableau VIII. Pour faire cristalliser le dihydrate, il est nécessaire de mettre à recuire en tube scellé le trihydrate vers 300° C pendant plusieurs jours; son diagramme de poudre est présenté tableau IX.

TABLEAU VIII

Diagramme de poudre du pentaborate de thallium I trihydraté :
 $5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$.

$d(\text{\AA})$	I/I ₀	$d(\text{\AA})$	I/I ₀	$d(\text{\AA})$	I/I ₀	$d(\text{\AA})$	I/I ₀
9,21	36	4,77	08	3,44	48	2,88	20
7,81	34	4,50	27	3,41	30	2,85	52
6,63	08	4,42	10	3,33	12	2,82	12
6,05	15	4,01	64	3,32	33	2,78	14
5,95	06	3,98	04	3,30	22	2,73	13
5,76	17	3,91	09	3,25	17	2,72	27
5,70	100	3,85	06	3,22	12	2,70	17
5,57	18	3,84	23	3,15	04	2,67	35
5,52	35	3,80	12	3,06	19	2,63	04
5,48	04	3,75	49	3,04	13	2,61	08
5,42	09	3,66	70	3,02	30	2,59	15
5,25	41	3,61	48	2,96	17	2,51	13
5,01	12	3,57	13	2,94	06	2,44	26
4,83	19	3,49	50	2,90	33		

TABLEAU IX

Diagramme de poudre du pentaborate de thallium I dihydraté :
 $5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$.

$d(\text{\AA})$	I/I ₀	$d(\text{\AA})$	I/I ₀	$d(\text{\AA})$	I/I ₀	$d(\text{\AA})$	I/I ₀
8,19	27	4,07	22	3,03	46	2,45	09
6,25	01	3,87	21	3,02	25	2,41	15
6,04	12	3,76	11	2,90	27	2,37	01
5,96	58	3,75	65	2,84	15	2,36	01
5,68	09	3,57	100	2,77	67	2,33	34
5,53	70	3,44	83	2,76	47	2,28	31
5,42	08	3,32	07	2,68	19	2,26	05
4,68	11	3,29	11	2,64	16	2,23	23
4,47	23	3,21	10	2,59	23		
4,31	07	3,12	13	2,51	04		

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

L'étude des deux systèmes $\text{Ti}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{Ti}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ dans les régions basiques a nécessité la mise au point d'une méthode de préparation comode de l'hydroxyde, de l'oxyde et des borates basiques de thallium I.

D'autre part, les expériences réalisées sur ces composés ont imposé l'utilisation d'appareillages d'analyse thermique et de mesure des solubilités opérant sous atmosphère contrôlée, afin d'éviter l'altération des mélanges par carbonatation et surtout oxydation du thallium I en thallium III.

1) Dans le système binaire $\text{Ti}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, de nombreuses espèces chimiques nouvelles ont été caractérisées et isolées :

- l'ennéaborate $9 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ti}_2\text{O}$,
- le pentaborate $5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ti}_2\text{O}$,
- le tétraborate $4 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ti}_2\text{O}$,
- le triborate $3 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ti}_2\text{O}$,
- le diborate (variétés α , β , γ), $2 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ti}_2\text{O}$,
- l'oxyde de thallium I (variété α), Ti_2O .

Les monoborates $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ti}_2\text{O}$ et $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ Ti}_2\text{O}$ signalés par Canneri et Morelli ont été retrouvés et leurs températures de fusion corrigées. Par contre le monoborate dibasique $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ Ti}_2\text{O}$ ne s'est jamais manifesté.

La température de fusion et quelques caractéristiques physiques de l'oxyde de thallium I ont été précisées.

Le diagramme d'équilibre a été dressé entre les compositions pondérales 0 et 78 % de B_2O_3 . Au-delà, les mélanges refusent de cristalliser même après plusieurs mois de recuit. Une zone de démixtion à l'état liquide entre 15 et 22 % de B_2O_3 a été mise en évidence.

2) L'étude détaillée du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Ti}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ a été menée de la nappe de glace jusqu'à l'isotherme 100° C. Elle a conduit, dans la zone riche en acide borique, au tracé de deux diagrammes polythermiques représentant des équilibres métastables et stables et précisant, chacun, les domaines d'existence de six phases. Les conditions de l'obtention des borates hydratés y participant sont ainsi bien établies.

Le diborate hexahydraté semble jouer le rôle de frontière entre deux parties très différentes du système : la partie riche en acide borique où la solubilité demeure faible et la partie riche en hydroxyde de thallium I où la solubilité est importante. Dans le diagramme polythermique général, dix

nappes ont été délimitées. Quatorze invariants ternaires stables et métastables ont été déterminés. Les borates ainsi décelés sont :

- le monoborate tribasique $B_2O_3 \cdot 3 Tl_2O$ qui présente la particularité d'exister sous la même forme anhydre dans tous les systèmes étudiés;
- les monoborates hydratés : $B_2O_3 \cdot Tl_2O \cdot 4 H_2O$ et $B_2O_3 \cdot Tl_2O \cdot 1 H_2O$;
- les diborates hydratés : $2 B_2O_3 \cdot Tl_2O \cdot 6 H_2O$ et $2 B_2O_3 \cdot Tl_2O \cdot 2 H_2O$;
- le pentaborate dibasique pentahydraté : $5 B_2O_3 \cdot 2 Tl_2O \cdot 5 H_2O$;
- les pentaborates hydratés : $5 B_2O_3 \cdot Tl_2O \cdot 8 H_2O$ et $5 B_2O_3 \cdot Tl_2O \cdot 3 H_2O$.

Il faut noter que le pentaborate octohydraté n'apparaît pas dans les équilibres stables où il est remplacé par le pentaborate dibasique pentahydraté. A noter encore que si on retrouve les principaux types de borates existant dans les autres systèmes $H_2O-M_2O-B_2O_3$ (hormis le monoborate tribasique), les degrés d'hydratation et les conditions d'existence sont ici spécifiques des borates de thallium I.

L'étude du système ternaire $H_2O-Tl_2O-B_2O_3$ n'a pas montré la présence de tous les borates hydratés signalés par Buchtala, Ferrari et Ciccioli; les corps suivants :

- $6 B_2O_3 \cdot Tl_2O \cdot 5, 6$ ou $7 H_2O$,
- $4 B_2O_3 \cdot Tl_2O \cdot 4 H_2O$,
- $3 B_2O_3 \cdot Tl_2O \cdot 3 H_2O$,

n'ont pas été trouvés. Les indications données récemment sur l'obtention des espèces chimiques $3 B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 4 H_2O$, $3 B_2O_3 \cdot K_2O \cdot 3 H_2O$ et $4 B_2O_3 \cdot K_2O \cdot 6 H_2O$ montrent que si de tels borates de thallium I peuvent éventuellement se former, la méthode de préparation ne peut pas être aussi simple que le prétendent Buchtala, Ferrari et Ciccioli.

3) Les dix-sept borates anhydres ou hydratés identifiés au cours de ce travail ont été caractérisés, pour la première fois, par leurs diagrammes de poudre à l'exception des formes « haute température » du diborate $2 B_2O_3 \cdot Tl_2O_\alpha$ et de l'oxyde de thallium I Tl_2O_α .

Quatre autres espèces chimiques hydratées ont été décelées lors de l'étude des phases mises en évidence dans le système ternaire; ce sont :

- le diborate monohydraté $2 B_2O_3 \cdot Tl_2O \cdot H_2O$ figurant dans le système binaire eau-diborate de thallium I; celui-ci a été complètement exploré et établi, par analyse thermique et mesures de solubilité sous pression;
- le pentaborate dihydraté : $5 B_2O_3 \cdot Tl_2O \cdot 2 H_2O$,
- les pentaborates dibasiques hydratés : $5 B_2O_3 \cdot 2 Tl_2O \cdot 3$ et $1 H_2O$.

Les deux premiers corps ont été identifiés aux rayons X mais, jusqu'à présent, il n'a pas été possible d'établir le diagramme de poudre des deux derniers.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. BUCHTALA, *J. prakt. Chemie*, t. 88, 1913, p. 771.
- [2] R. S. SCHARIZER, *Zeit. Kryst.*, t. 54, 1914, p. 232.
- [3] A. ROSENHEIM et F. LEYSER, *Z. anorg. Chem.*, t. 119, 1921, p. 21.
- [4] G. CANNERI et R. MORELLI, *Atti Accad. Lincei*, t. 31, 1922, p. 109.
- [5] A. FERRARI et Z. CICCIOI, *Gazz. chim. ital.*, t. 68, 1938, p. 22.
- [6] B. I. MARKIN, *Zh. Tekhn. Fiz.*, t. 22, 1952, p. 941.
- [7] J. KROGH-MOE et H. JURINE, *Phys. Chem. Glasses*, t. 6, 1965, p. 30.
- [8] J. F. BAUGHER et P. J. BRAY, *Phys. Chem. Glasses*, t. 10, 1969, p. 77.
- [9] N. NACHTRIEB et R. K. MOMII, *Reactiv. Solids*, Proc. Int. Symp., 6th, 1968, Mitchell J. W. Wiley Interscience, New York, 1969, p. 675.
- [10] J. E. WILLM, *Ann. Chim. Phys.*, t. 5, 1865, p. 18.
- [11] F. BAHR, *Z. anorg. Chem.*, t. 71, 1911, p. 79.
- [12] R. PHILLIPS et W. WHARTMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 55, 1933, p. 3065.
- [13] M. RASSA, *Ann. Chim.*, t. 8, 1953, p. 755.
- [14] L. N. ALYMOVA, G. A. MOSKOVKINA et D. M. KORF, Brevet U. S. S. R., 186-415 (Cl.CO 1g).
- [15] A. TRANQUARD, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 2578.
- [16] R. DE FORCRAND, *Comptes Rendus*, t. 176, 1923, p. 22 et 874.
- [17] J. H. B. GEORGE, J. A. ROLFE et L. A. WOODWARD, *Trans. Faraday Soc.*, t. 49, 1953, p. 375.
- [18] A. LAMY, *Ann. Chim. Phys.*, t. 67, 1863, p. 392.
- [19] R. BOUAZIZ et M. TOUBOUL, *Comptes Rendus*, t. 258, 1964, p. 6429.
- [20] R. BERG et E. S. FAHRENKAMP, *Z. anal. Chem.*, t. 109, 1937, p. 305.
- [21] A. P. ROLLET, R. COHEN-ADAD et G. CHOUCROUN, *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 146.
- [22] A. P. ROLLET, *Comptes Rendus*, t. 200, 1935, p. 1763; t. 202, 1936, p. 1863.
- [23] G. VUILLARD, *Ann. Chim.*, 1957, p. 233.
- [24] A. P. ROLLET et R. BOUAZIZ, *Comptes Rendus*, t. 250, 1960, p. 2578.
- [25] R. BOUAZIZ, *Ann. Chim.*, 1961, p. 345.
- [26] M. MICHAUD, *Revue de Chimie Minérale*, t. 5, 1968, p. 89.
- [27] G. PAPIN, Thèse 3^e cycle, Paris, 1966.
- [28] R. BOUAZIZ et J. Y. BASSET, *Comptes Rendus*, t. 263, 1966, p. 581.
- [29] A. CHRÉTIEN, *Ann. Chim.*, t. 12, 1929, p. 26.
- [30] F. A. H. SCHREINEMACKERS, *Z. phys. Chem.*, t. 11, 1893, p. 76.
- [31] M. TOUBOUL et R. BOUAZIZ, *Comptes Rendus*, t. 270, 1970, p. 1235.
- [32] D. CUBICCIOTTI et H. EDING, *J. Chem. Engl. Data*, t. 12, 1967, p. 548.
- [33] D. CUBICCIOTTI, *High Temp. Sci.*, t. 1, 1969, p. 11.
- [34] M. TOURNOUX, R. MARCHAND et M. BOUCHAMA, *Comptes Rendus*, t. 270, 1970, p. 1007.
- [35] F. HALLA, H. TOMPA et L. ZIMMERMANN, *Z. Krist.*, t. 86, 1933, p. 305.
- [36] M. TOURNOUX, R. MARCHAND et M. BOUCHAMA, *Comptes Rendus*, t. 269, 1969, p. 1201.
- [37] H. SABROWSKY, *Naturwissenschaften*, t. 56, 1969, p. 414.
- [38] T. MILMAN et R. BOUAZIZ, *Ann. Chim.*, t. 3, 1968, p. 311.
- [39] M. TOUBOUL, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 1335.
- [40] R. BOUAZIZ et M. TOUBOUL, *Comptes Rendus*, t. 264, 1967, p. 1374.

- [41] P. TOLEDANO, *Revue de Chimie Minérale*, t. 1, 1964, p. 394.
- [42] J. KOCHER, *Revue de Chimie Minérale*, t. 3, 1966, p. 209.
- [43] N. SADEGHI, *Ann. Chim.*, t. 2, 1967, p. 123.
- [44] J. KOCHER, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 919.
- [45] J. KOCHER, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 2083.
- [46] P. TOLEDANO et A. BENHASSAINE, *Revue de Chimie Minérale*, t. 7, 1970, p. 287.
- [47] O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS, *La thermochimie en métallurgie*, Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 280.
- [48] M. TOUBOUL et R. BOUAZIZ, *Comptes Rendus*, t. 265, 1967, p. 372.
- [49] V. AUGER, *Comptes Rendus*, t. 180, 1925, p. 1602.
- [50] S. MUESSIG et R. D. ALLEN, *Econ. Geol.*, t. 52, 1957, p. 426.
- [51] G. CARPENI, *Bull. Soc. chim.*, 1955, p. 1327.
- [52] M. TOUBOUL, *Comptes Rendus*, t. 266, 1968, p. 273.

(Manuscrit reçu le 16 décembre 1970).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les générateurs d'atomes libres
utilisés en spectrophotométrie d'absorption atomique.

IMPRIMÉ EN FRANCE

DÉPÔT LÉGAL ÉD. N° 1820.

IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. LAVAL, N° 6212. 5-1971.

